

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000726

International filing date: 14 January 2005 (14.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-009770  
Filing date: 16 January 2004 (16.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 26 May 2005 (26.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 月 1 6 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 0 9 7 7 0

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
J P 2 0 0 4 - 0 0 9 7 7 0  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

出 願 人  
Applicant(s): 三菱化学株式会社

2 0 0 5 年 5 月 1 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



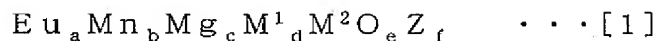
【書類名】	特許願
【整理番号】	J11122
【提出日】	平成16年 1月16日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	H01L 33/00 C09K 11/08
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学 科学技術研究センター内
【氏名】	瀬戸 孝俊
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 株式会社三菱化学 科学技術研究センター内
【氏名】	木島 直人
【特許出願人】	
【識別番号】	000005968
【氏名又は名称】	三菱化学株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100103997
【弁理士】	
【氏名又は名称】	長谷川 曉司
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	035035
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

下記一般式〔1〕の化学組成を有する結晶相を有する蛍光体。

【化 1】



（但し、 $\text{M}^1$  は、1 価の元素、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Mg}$  を除く 2 価の元素、3 価の元素、5 価の元素の群から選ばれる少なくとも 1 種の元素であって、2 価の元素が占める割合が 80 mol % 以上であり、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$  の合計が占める割合が 40 mol % 以上であり、 $\text{Ba}$  と  $\text{Ca}$  の合計に対する  $\text{Ca}$  の割合（モル比）が 0.2 未満である。 $\text{M}^2$  は、 $\text{Si}$  および  $\text{Ge}$  を合計で 90 mol % 以上含む 4 価の元素群を表し、 $\text{Z}$  は、－1 価、－2 価の元素、 $\text{H}$ 、 $\text{N}$  からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素である。 $a$  は  $0.01 < a \leq 0.8$ 、 $b$  は  $0 < b \leq 0.8$ 、 $c$ 、 $d$  は  $0 < c / (c + d) \leq 0.8$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  は  $1.8 \leq (a + b + c + d) \leq 2.2$ 、 $e$ 、 $f$  は  $0 \leq f / (e + f) \leq 0.035$ 、および  $3.6 \leq (e + f) \leq 4.4$  を満足する数である。）

【請求項 2】

$\text{M}^1$  の中で  $\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$  の合計が占める割合が 80 mol % 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の蛍光体。

【請求項 3】

$\text{M}^2$  の中で  $\text{Si}$  が占める割合が 80 mol % 以上であることを特徴とする 1 又は 2 に記載の蛍光体。

【請求項 4】

350－430 nm の光を発生する第 1 の発光体と、当該第 1 の発光体からの光の照射によって可視光を発生する第 2 の発光体とを有する発光装置において、第 2 の発光体が、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の蛍光体を含有してなることを特徴とする発光装置。

【請求項 5】

第 1 の発光体がレーザーダイオード又は発光ダイオードであることを特徴とする請求項 4 に記載の発光装置。

【請求項 6】

請求項 4 又は 5 に記載の発光装置を有する照明装置。

【請求項 7】

請求項 4 又は 5 に記載の発光装置を有する画像表示装置。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 蛍光体、及びそれを用いた発光装置、照明装置、ならびに画像表示装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、紫外光又は可視光領域にある光を吸収し長波長の可視光を発する母体化合物が付活元素を含有する蛍光体、及び、それを第2の蛍光体とし、電力源により紫外光から可視光領域の光を発光する第1の蛍光体と第2の蛍光体を組み合わせることにより、使用環境によらず高強度の発光を発生させることのできる発光装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、紫外光により赤色に発光する多数の蛍光体が知られており、また、白色に発光する蛍光体も知られている。赤色蛍光体は照明用として他の発光色の蛍光体と混合して白色として使用される。これらの中で、製造が容易であり、かつ、安定な蛍光体は、Sおよびハロゲンがほとんど含有されていない酸化物である。Sおよびハロゲンがほとんど含有されていない酸化物とは、結晶中のSおよびハロゲン元素の含有率が不純物レベル以下、即ち、目安として2mol%以下である酸化物のことである。 $\text{La}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ といった、Sを結晶構成元素として含有している酸化物は、大気や空気中の水の存在下で紫外光照射時安定でないからであり、 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl})\text{:Sb, Mn}$ といった、Cl等のハロゲンを結晶構成元素として含有している酸化物は、製造時腐食の懸念があり、製造が容易でないからである。Sおよびハロゲンがほとんど含有されていない酸化物の中で、赤色に発光する蛍光体として、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ 、 $\text{Y}(\text{P}, \text{V})\text{O}_4\text{:Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2\text{:Sn}$ が、白色に発光する蛍光体として、 $\text{YVO}_4\text{:Dy}$ が挙げられる。（例えば、蛍光体ハンドブック（蛍光体同学会編、オーム社、1987）に記載されている。）上記赤色蛍光体は $\text{Eu}^{3+}$ の $f-f$ 遷移過程で発光し、線スペクトルを与えることから、これに青色と緑色の蛍光体を組み合わせても演色性の低い白色光しか得られない。演色性は、異なる発光色を混合して白色光を発生させる場合に問題とする因子の一つであり、太陽光で照らされた物体の色の見え方に対し、蛍光体が発する光で照らされた物体の色の見え方がどの程度近いかを表す尺度であるが、蛍光体の発光スペクトルの半値幅が広くなるほど、演色性が高くなる傾向にある。赤色、緑色、青色の蛍光体を混合して白色光を発生させる場合、赤色の発光ピーク幅が小さいと、合成したスペクトルにおいて、緑色ピークとの間、即ち、550-590nmの領域に大きな谷間ができてしまい、その領域に谷間のない太陽光スペクトルと一致させることができず、演色性が低くなってしまう。この理由から、半値幅が20nm未満である、線スペクトルを発する $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ 、 $\text{Y}(\text{P}, \text{V})\text{O}_4\text{:Eu}$ といった赤色蛍光体では演色性の高い白色光を得ることは困難である。 $(\text{Sr}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2\text{:Sn}$ といった赤色蛍光体では、従来型の254nmの水銀輝線励起により発光するものの、近年開発されたGaN系半導体の強力な長波長光源によってはほとんど発光せず、励起源が極めて限定され、満足のいくものでない。上記白色蛍光体に関しては、演色性が低い。これは、補色関係にある480nm付近の青色と570nm付近の黄色により白色発光をするものであり、赤成分、緑成分が足りないため、演色性が低い。このように、Sおよびハロゲンがほとんど含有されていない従来の赤色、白色蛍光体は、赤色発光ピークが細いか、その波長が短すぎるため、良好な演色性や鮮やかさを与えることができないという問題、又は、400nm付近の光源で赤色成分の発光がないという問題があった。

【0003】

また、近年、Sおよびハロゲンがほとんど含有されていない赤色又は白色蛍光体を、低電圧で強度の強い近紫外光を発するGaN系半導体と組み合わせた、白色発光の発光装置が、消費電力が小さく長寿命な画像表示装置や照明装置の発光源として提案されており、組み合わせる蛍光体が赤色蛍光体の場合の例として、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ が挙げられるが、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ と青色、緑色蛍光体、及び近紫外光発光源とを組み合わせた時に得られる白色光の演色性は、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ の発光スペクトルが線スペクトルのため、先述と同様の

理由から低く、発光強度も低い。組み合わせる蛍光体が白色蛍光体の場合の例として、特開2002-359404号公報に、リン酸塩及び／又はホウ酸塩蛍光体を使用する方法が示されている。しかしながら、本方法では、青から赤の領域にさしかかった、幅の十分に広い発光スペクトルが得られず、演色性が低く、鮮やかな発光色が得られない。他の赤色蛍光体として、 $\text{CaSiO}_3:\text{Pb}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Cu}$ 、 $\text{Al}$ や $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Ag}$ 等があるが、有毒な $\text{Cd}$ や $\text{Pb}$ 等を使用しているため、生活環境を悪化させる要因となるものであり、このような元素を用いない蛍光体の開発が望まれていた。

#### 【0004】

上述の如く、従来の、製造が容易で安定なタイプの赤色、白色蛍光体を組み込んだ照明装置や画像表示装置は、赤色成分のピークが不十分なため、高い演色性を与えず、満足できるものでなかった。

【特許文献1】特開2002-359404号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0005】

本発明は、前述の従来技術に鑑み、高い演色性と鮮やかさを与える、言い換えれば、615-645nm領域の明るくて、かつ、深みのある赤色成分を含み、かつ、幅の広い発光ピークを与える赤色又は白色蛍光体、特に、近紫外光源と組み合わせて演色性、強度がともに高い赤色又は白色の発光を与える蛍光体であって、かつ、製造が容易で安定な蛍光体を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0006】

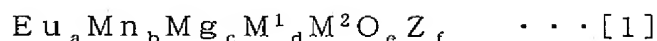
本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、半値幅が大きく、ピークトップが615-645nm間にある赤色発光ピークを与え、または、その赤色ピークはもとより、緑色、青色の領域にまたがる非常に大きな幅を持つ発光スペクトルを与える蛍光体であって、かつ、350-430nmの光の照射を受けて、赤色又は白色に強く発光する蛍光体を、具体的には、 $\text{Mn}$ および高濃度の $\text{Eu}$ で付活され、 $\text{Ca}$ が少量以下で、 $\text{Ba}$ と $\text{Mg}$ を含有する $\text{M}_2\text{SiO}_4$ 型の珪酸塩を見出し、本発明に到達した。特に、本発明の蛍光体は、250nm付近から400nm付近にまたがる膨大な波長領域にあるどの光源によっても強く発光し、かつ、明るく感じられ、深みのある赤色を基本としており、鮮やかな可視光を発するという特徴を持つ。

#### 【0007】

即ち、本発明は、下記一般式【1】の化学組成を有する結晶相を有する蛍光体をその第一の要旨とし、350-430nmの光を発生する第1の発光体と、当該第1の発光体からの光の照射によって可視光を発生する第2の発光体とを有する発光装置において、前記第2の発光体が、下記一般式【1】の化学組成を有する結晶相を有する蛍光体であることを特徴とする発光装置をその第二の要旨とする。

#### 【0008】

#### 【化2】



#### 【0009】

(但し、 $\text{M}^1$ は、1価の元素、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Mg}$ を除く2価の元素、3価の元素、5価の元素の群から選ばれる少なくとも1種の元素であって、2価の元素が占める割合が80mol%以上であり、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ の合計が占める割合が40mol%以上であり、 $\text{Ba}$ と $\text{Ca}$ の合計に対する $\text{Ca}$ の割合(モル比)が0.2未満である。 $\text{M}^2$ は、 $\text{Si}$ および $\text{Ge}$ を合計で90mol%以上含む4価の元素群を表し、 $\text{Z}$ は、-1価、-2価の元素、 $\text{H}$ 、 $\text{N}$ からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である。 $a$ は $0.01 < a \leq 0.8$ 、 $b$ は $0 < b \leq 0.8$ 、 $c$ 、 $d$ は $0 < c / (c + d) \leq 0.8$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ は1.8

$\leq (a + b + c + d) \leq 2$ 、 $2$ 、 $e$ 、 $f$ は $0 \leq f / (e + f) \leq 0.035$ 、および $3.6 \leq (e + f) \leq 4$ 、 $4$ を満足する数である。)

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、高い演色性を与え、深みのある赤色、又は、演色性が高く、鮮やかな白色の蛍光体、かつ、それらの特徴を持つ、強い可視光を発する発光装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

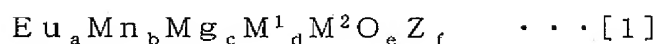
【0011】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

本発明は、下記一般式【1】の化学組成を有する結晶相を有する蛍光体であり、そして、下記一般式【1】の化学組成を有する結晶相を有する蛍光体と、それに $350 - 430$  nmの光を照射させるための発光源とを有する発光装置である。

【0012】

【化3】



【0013】

式【1】中の $\text{M}^1$ は、1価の元素、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Mg}$ を除く2価の元素、3価の元素、5価の元素の群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、2価の元素が占める割合が $80 \text{ mol} \%$ 以上であり、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ の合計が占める割合が $40 \text{ mol} \%$ 以上であり、 $\text{Ba}$ と $\text{Ca}$ の合計に対する $\text{Ca}$ の割合（モル比）が $0.2$ 未満という条件を満たすものである。

【0014】

$\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 以外の元素を具体的に述べると、1価の元素としては、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Cs}$ 等が挙げられ、2価の元素としては、 $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Ru}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Re}$ 、 $\text{Os}$ 、 $\text{Ir}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Hg}$ 、 $\text{Pb}$ 等が挙げられ、3価の元素としては、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ 等や、 $\text{Y}$ 、 $\text{Sc}$ 等の希土類元素が挙げられ、5価の元素としては、 $\text{P}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Bi}$ 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。中でも、2価の元素においては、 $\text{V}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Pb}$ は性能に影響しにくい。

【0015】

$\text{M}^1$ 中2価の元素及び付活元素 $\text{Eu}^{2+}$ と $\text{Mn}^{2+}$ の焼成時の固体内拡散による珪酸塩の結晶化を助ける意味で、1価、3価、5価の元素を合計 $20 \text{ mol} \%$ 以内で導入しても良い。

深みのある赤色成分等の面では、 $\text{Ba}$ と $\text{Ca}$ の合計に対する $\text{Ca}$ の割合（モル比）が $0.1$ 未満が好ましく、 $0$ がより好ましい。赤色又は白色の発光強度等の面から、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ の合計が占める割合が $80 \text{ mol} \%$ 以上であることが好ましく、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$ の合計が占める割合が $80 \text{ mol} \%$ 以上であることがより好ましく、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ の合計が占める割合が $100 \text{ mol} \%$ であることが更に好ましい。

【0016】

式【1】中の $\text{M}^2$ は、 $\text{Si}$ および $\text{Ge}$ を合計で $90 \text{ mol} \%$ 以上含む4価の元素群を表すが、赤色又は白色の発光強度等の面から、 $\text{M}^2$ が $\text{Si}$ を $80 \text{ mol} \%$ 以上含むことが好ましく、 $\text{M}^2$ が $\text{Si}$ からなることがより好ましい。 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 以外の4価の元素としては、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Hf}$ 等が挙げられ、赤色又は白色の発光強度等の点から、性能を損なわない範囲でこれらを含んでいてもよい。

【0017】

式【1】中の $\text{Z}$ は、 $-1$ 価、 $-2$ 価の元素、 $\text{H}$ 、 $\text{N}$ からなる群から選ばれる少なくとも

1種の元素であり、例えば、酸素と同じー2価の元素であるS、Se、Te以外にー1価であるF、Cl、Br、I等であってもよいし、OH基が含有されていてもよいし、酸素基が一部ON基やN基に変わっていてもよい。また、Zは、蛍光性能には影響が少ない程度、即ち、不純物レベルの対全元素比約2mol%以下で含まれていてもよい。これは、(Z+酸素原子)に対するZのモル比としては $0.035$ 以下に相当する。よって、(Z+酸素原子)に対するZのモル比である $f/(e+f)$ の範囲は $0 \leq f/(e+f) \leq 0.035$ であり、蛍光体の性能の点から、 $f/(e+f) \leq 0.01$ が好ましく、通常使用においては $f/(e+f) = 0$ が好ましい。

#### 【0018】

式【1】中のEuモル比aについては、aは、 $0.01 < a \leq 0.8$ を満足する数である。発光中心イオン $\text{Eu}^{2+}$ のモル比aが小さすぎると、発光強度が小さくなる傾向があり、一方、多すぎても、濃度消光や温度消光と呼ばれる現象によりやはり発光強度が小さくなる傾向がある。上限としては、 $a \leq 0.5$ がより好ましい。

式【1】中のMnモル比bは、赤色発光とするか白色発光とするかを左右する因子であり、bが0の場合、赤色ピークが得られず、青もしくは青緑ピークのみであるが、bが小さな正の値をとると、青、緑ピークに赤色ピークが現れ、全体として白色発光となり、bがより大きな正の値をとると、青、緑ピークが非常に小さくなり、赤色ピークが主となる。bの範囲は、赤色蛍光体又は白色蛍光体として、 $0 < b \leq 0.8$ である。蛍光体が励起光源の照射を受けて励起した $\text{Eu}^{2+}$ のエネルギーが $\text{Mn}^{2+}$ に移動し、 $\text{Mn}^{2+}$ が赤色発光しているものと考えられ、主に $\text{M}^1$ と $\text{M}^2$ の組成によってエネルギー移動の程度が多少異なるので、 $\text{M}^1$ と $\text{M}^2$ の組成によって赤色蛍光体から白色蛍光体に切り替わるbの境界値が多少異なる。それゆえ、赤色発光と白色発光のbの良好な範囲を厳密に区別できないが、赤色、白色を含めた発光色の強度等の面から、 $0.002 \leq b \leq 0.6$ がより好ましく、 $0.005 \leq b \leq 0.4$ が更に好ましい。なお、本発明において「白色」とは、広義に解釈されるものとし、発光スペクトルにおいて、2つ以上の極大値が存在し、それぞれが広帯域発光ピークであることを意味する。

#### 【0019】

式【1】中のMgは、2価元素が主である $\text{M}^1$ に置換され、Mgと $\text{M}^1$ の合計モル数に対するMgのモル数の割合である $c/(c+d)$ が、 $0 < c/(c+d) \leq 0.8$ であるが、赤色又は白色の発光強度等の面から、 $0 < c/(c+d) \leq 0.7$ が好ましい。

前記一般式【1】の結晶相 $\text{Eu}_a\text{Mn}_b\text{Mg}_c\text{M}^1_d\text{M}^2\text{O}_e\text{Z}_f$ においては、 $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ は主に2価元素からなる $\text{M}^1$ に置換され、 $\text{M}^2$ は主にSiとGeで占められ、アニオンは主に酸素であり、その基本組成は、 $\text{M}^1$ 、 $\text{M}^3$ 、酸素原子の総モル比がそれぞれ2、1、4のものであるが、カチオン欠損やアニオン欠損が多少生じていても本目的の蛍光性能に大きな影響がないので、SiとGeが主に占める $\text{M}^2$ の全モル比を化学式上で1と固定したときに、 $(\text{M}^1 + \text{Eu} + \text{Mn} + \text{Mg})$ のモル比 $(a+b+c+d)$ は、 $1.8 \leq (a+b+c+d) \leq 2.2$ の範囲であり、中でも $(a+b+c+d) = 2$ であることが好ましい。又、アニオン側のサイトの全モル比である $(e+f)$ は、 $3.6 \leq (e+f) \leq 4.4$ の範囲であり、中でも、通常使用においては $e=4$ 、かつ $f=0$ であることが好ましい。

#### 【0020】

本発明で使用する蛍光体は、前記一般式【1】に示されるような $\text{M}^1$ 源、 $\text{M}^2$ 源、Mg源、及び、付活元素であるEuとMnの元素源化合物を下記の(A)又は(B)の混合法により調製した混合物を加熱処理して焼成することにより製造することができる。

(A) ハンマーミル、ロールミル、ボールミル、ジェットミル等の乾式粉碎機、又は、乳鉢と乳棒等を用いる粉碎と、リボンプレンダー、V型プレンダー、ヘンシェルミキサー等の混合機、又は、乳鉢と乳棒を用いる混合とを合わせた乾式混合法。

(B) 粉碎機、又は、乳鉢と乳棒等を用いて、水等を加えてスラリー状態又は溶液状態で、粉碎機、乳鉢と乳棒、又は蒸発皿と攪拌棒等により混合し、噴霧乾燥、加熱乾燥、又は自然乾燥等により乾燥させる湿式混合法。



### 【0021】

これらの混合法の中で、特に、付活元素の元素源化合物においては、少量の化合物を全体に均一に混合、分散させる必要があることから液体媒体を用いるのが好ましく、又、他の元素源化合物において全体に均一な混合が得られる面からも、後者湿式法が好ましく、又、加熱処理法としては、アルミナや石英製の坩堝やトレイ等の耐熱容器中で、通常750～1400℃、好ましくは900～1300℃の温度で、大気、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素、窒素、水素、アルゴン等の気体の単独或いは混合雰囲気下、10分～24時間、加熱することによりなされる。尚、加熱処理後、必要に応じて、洗浄、乾燥、分級処理等がなされる。

### 【0022】

尚、前記加熱雰囲気としては、付活元素が発光に寄与するイオン状態（価数）を得るために必要な雰囲気が選択される。本発明における2価のEuとMn等の場合には、一酸化炭素、窒素、水素、アルゴン等の中性若しくは還元雰囲気下が好ましいが、大気、酸素等の酸化雰囲気下も条件さえ選べば可能である。

又、ここで、M<sup>1</sup>源、M<sup>2</sup>源、Mg源、及び、付活元素の元素源化合物としては、M<sup>1</sup>、M<sup>2</sup>、Mg、及び、付活元素の各酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、砒酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化物等が挙げられ、これらの中から、複合酸化物への反応性、及び、焼成時におけるNO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>等の非発生性を考慮して選択される。

### 【0023】

M<sup>1</sup>として挙げられている前記Ba、Ca、Srについて、それらのM<sup>1</sup>源化合物を具体的に例示すれば、Ba源化合物としては、BaO、Ba(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O、BaCO<sub>3</sub>、Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、BaSO<sub>4</sub>、Ba(OCO)<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O、Ba(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、BaCl<sub>2</sub>等が、又、Ca源化合物としては、CaO、Ca(OH)<sub>2</sub>、CaCO<sub>3</sub>、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O、CaSO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O、Ca(OCO)<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>O、Ca(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>O、CaCl<sub>2</sub>等が、又、Sr源化合物としては、SrO、Sr(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O、SrCO<sub>3</sub>、Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、SrSO<sub>4</sub>、Sr(OCO)<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>O、Sr(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・0.5H<sub>2</sub>O、SrCl<sub>2</sub>等がそれぞれ挙げられる。

### 【0024】

M<sup>2</sup>として挙げられている前記Si、Geについて、それらのM<sup>2</sup>源化合物を具体的に例示すれば、Si源化合物としは、SiO<sub>2</sub>、H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>、Si(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>等が、又、Ge源化合物としは、GeO<sub>2</sub>、Ge(OH)<sub>4</sub>、Ge(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>、GeCl<sub>4</sub>等がそれぞれ挙げられる。

Mgについて、Mg源化合物を具体的に例示すれば、MgO、Mg(OH)<sub>2</sub>、MgCO<sub>3</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>・3MgCO<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>O、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、MgSO<sub>4</sub>、Mg(OCO)<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O、Mg(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O、MgCl<sub>2</sub>等がそれぞれ挙げられる。

### 【0025】

更に、付活元素として挙げられる前記EuとMnについて、その元素源化合物を具体的に例示すれば、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>(OCO)<sub>6</sub>、EuCl<sub>2</sub>、EuCl<sub>3</sub>、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、MnO<sub>2</sub>、Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、MnO、Mn(OH)<sub>2</sub>、MnCO<sub>3</sub>、Mn(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O、Mn(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O、MnCl<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O等が挙げられる。

### 【0026】

本発明において、前記蛍光体に光を照射する第1の発光体は、波長350～430nmの光を発生する。好ましくは波長350～430nmの範囲にピーク波長を有する光を発生する発光体を使用する。第1の発光体の具体例としては、発光ダイオード(LED)またはレーザーダイオード(LD)等を挙げることができる。消費電力が良く少ない点でより好ましくはレーザーダイオードである。その中で、GaN系化合物半導体を使用した、GaN系LEDやLDが好ましい。なぜなら、GaN系LEDやLDは、この領域の光を

発するSiC系LED等に比し、発光出力や外部量子効率が格段に大きく、前記蛍光体と組み合わせることによって、非常に低電力で非常に明るい発光が得られるからである。例えば、20mAの電流負荷に対し、通常GaN系はSiC系の100倍以上の発光強度を有する。GaN系LEDやLDにおいては、Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N発光層、GaN発光層、またはIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N発光層を有しているものが好ましい。GaN系LEDにおいては、それらの中でIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N発光層を有するものが発光強度が非常に強いので、特に好ましく、GaN系LDにおいては、In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N層とGaN層の多重量子井戸構造のものが発光強度が非常に強いので、特に好ましい。なお、上記においてX+Yの値は通常0.8～1.2の範囲の値である。GaN系LEDにおいて、これら発光層にZnやSiをドーブしたものとドーパント無しのもので発光特性を調節する上で好ましいものである。GaN系LEDはこれら発光層、p層、n層、電極、および基板を基本構成要素としたものであり、発光層をn型とp型のAl<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N層、GaN層、またはIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N層などでサンドイッチにしたヘテロ構造を有しているものが発光効率が高く、好ましく、さらにヘテロ構造を量子井戸構造にしたものが発光効率がさらに高く、より好ましい。

#### 【0027】

本発明においては、面発光型の発光体、特に面発光型GaN系レーザーダイオードを第1の発光体として使用することは、発光装置全体の発光効率を高めることになるので、特に好ましい。面発光型の発光体とは、膜の面方向に強い発光を有する発光体であり、面発光型GaN系レーザーダイオードにおいては、発光層等の結晶成長を制御し、かつ、反射層等をうまく工夫することにより、発光層の縁方向よりも面方向の発光を強くすることができる。面発光型のものを使用することによって、発光層の縁から発光するタイプに比べ、単位発光量あたりの発光断面積が大きくとれる結果、第2の発光体の蛍光体にその光を照射する場合、同じ光量で照射面積を非常に大きくすることができ、照射効率を良くすることができるので、第2の発光体である蛍光体からより強い発光を得ることができる。

#### 【0028】

第1の発光体として面発光型のものを使用する場合、第2の発光体を膜状とするのが好ましい。その結果、面発光型の発光体からの光は断面積が十分大きいので、第2の発光体をその断面の方向に膜状とすると、第1の発光体からの蛍光体への照射断面積が蛍光体単位量あたり大きくなるので、蛍光体からの発光の強度をより大きくすることができる。

また、第1の発光体として面発光型のものを使用し、第2の発光体として膜状のものをを用いる場合、第1の発光体の発光面に、直接膜状の第2の発光体を接触させた形状とするのが好ましい。ここでいう接触とは、第1の発光体と第2の発光体とが空気や気体を介さないでびたりと接している状態をつくることを言う。その結果、第1の発光体からの光が第2の発光体の膜面で反射されて外にしみ出るといった光量損失を避けることができるので、装置全体の発光効率を良くすることができる。

#### 【0029】

本発明の発光装置の一例における第1の発光体と第2の発光体との位置関係を示す模式的斜視図を図1に示す。図1中の1は、前記蛍光体を有する膜状の第2の発光体、2は第1の発光体としての面発光型GaN系LD、3は基板を表す。相互に接触した状態をつくるために、LD2と第2の発光体1とそれぞれ別個にをつくってにおいてそれらの面同士を接着剤やその他の手段によって接触させても良いし、LD2の発光面上に第2の発光体をを製膜（成型）させても良い。これらの結果、LD2と第2の発光体1とを接触した状態とすることができる。

#### 【0030】

第1の発光体からの光や第2の発光体からの光は通常四方八方に向いているが、第2の発光体の蛍光体の粉を樹脂中に分散させると、光が樹脂の外に出る時にその一部が反射されるので、ある程度光の向きを揃えられる。従って、効率の良い向きに光をある程度誘導できるので、第2の発光体として、前記蛍光体の粉を樹脂中へ分散したものを使用するのが好ましい。また、蛍光体を樹脂中に分散させると、第1の発光体からの光の第2の発光体への全照射面積が大きくなるので、第2の発光体からの発光強度を大きくすることがで

きという利点も有する。この場合に使用できる樹脂としては、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエステル系樹脂等各種のものが挙げられるが、蛍光体粉の分散性が良い点で好ましくはシリコン樹脂、もしくはエポキシ樹脂である。第2の蛍光体の粉を樹脂中に分散させる場合、当該第2の蛍光体の粉と樹脂の全体に対するその粉の重量比は、通常10～95%、好ましくは20～90%、さらに好ましくは30～80%である。蛍光体が多すぎると粉の凝集により発光効率が低下することがあり、少なすぎると今度は樹脂による光の吸収や散乱のため発光効率が低下することがある。

#### 【0031】

本発明の発光装置は、波長変換材料としての前記蛍光体と、350～430nmの光を発生する発光素子とから構成されてなり、前記蛍光体が発光素子の発する350～430nmの光を吸収して、使用環境によらず演色性が良く、かつ、高強度の可視光を発生させることのできる発光装置であり、発光装置を構成する、本発明の結晶相を有する蛍光体は、350～430nmの光を発生する第1の蛍光体からの光の照射により、赤色又は白色を表す波長領域に発光している。そして、本発明の発光装置は、バックライト光源、信号機などの発光源、又、カラー液晶ディスプレイ等の画像表示装置や面発光等の照明装置等の光源に適している。

#### 【0032】

本発明の発光装置を図面に基づいて説明すると、図2は、第1の蛍光体（350～430nm発光体）と第2の蛍光体とを有する発光装置の一実施例を示す模式的断面図であり、4は発光装置、5はマウントリード、6はインナーリード、7は第1の蛍光体（350～430nmの発光体）、8は第2の蛍光体としての蛍光体含有樹脂部、9は導電性ワイヤー、10はモールド部材である。

#### 【0033】

本発明の一例である発光装置は、図2に示されるように、一般的な砲弾型の形態をなし、マウントリード5の上部カップ内には、Ga<sub>2</sub>N系発光ダイオード等からなる第1の蛍光体（350～430nm発光体）7が、その上に、蛍光体をシリコン樹脂、エポキシ樹脂やアクリル樹脂等のバインダーに混合、分散させ、カップ内に流し込むことにより第2の蛍光体として形成された蛍光体含有樹脂部8で被覆されることにより固定されている。一方、第1の蛍光体7とマウントリード5、及び第1の蛍光体7とインナーリード6は、それぞれ導電性ワイヤー9で導通されており、これら全体がエポキシ樹脂等によるモールド部材10で被覆、保護されてなる。

#### 【0034】

又、この発光素子1を組み込んだ面発光照明装置11は、図3に示されるように、内面を白色の平滑面等の光不透過性とした方形の保持ケース12の底面に、多数の発光装置13を、その外側に発光装置13の駆動のための電源及び回路等（図示せず。）を設けて配置し、保持ケース12の蓋部に相当する箇所に、乳白色としたアクリル板等の拡散板14を発光の均一化のために固定してなる。

#### 【0035】

そして、面発光照明装置11を駆動して、発光素子13の第1の蛍光体に電圧を印加することにより350～430nmの光を発光させ、その発光の一部を、第2の蛍光体としての蛍光体含有樹脂部における前記蛍光体が吸収し、可視光を発光し、一方、蛍光体に吸収されなかった青色光等との混色により演色性の高い発光が得られ、この光が拡散板14を透過して、図面上方に出射され、保持ケース12の拡散板14面内において均一な明るさの照明光が得られることとなる。

#### 【0036】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【実施例1】

#### 【0037】

Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の水溶液、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO<sub>2</sub>)の懸濁液(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>のモル比が0.935:0.935:0.1:0.03:1)を白金容器中で混合し、乾燥後、4%の水素を含む窒素ガス流下1050℃で2時間加熱することにより焼成し、蛍光体Ba<sub>0.935</sub>Mg<sub>0.935</sub>Eu<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.03</sub>SiO<sub>4</sub>(第2の蛍光体に用いる蛍光体)を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-1に、その発光ピークの波長、後述の比較例5の発光ピークの強度を100としたときの、発光ピークの強度(以下、相対強度、という)、及び半値幅を示す。本蛍光体が、強度と半値幅が十分大きいので、高い演色性を与える強い赤色光を発し、かつ、ピーク波長が615—645nmの領域内なので、鮮やかな深赤色光を発することがわかる。400nm励起におけるピーク波長630nmでの励起スペクトルの測定によれば、励起波長254nm、280nm、382nm、400nmにおける相対強度が、それぞれ、208、328、351、320であり、従来型の254nm励起での発光より400nm付近の励起での発光が1.5倍以上強く、本蛍光体がGaN系半導体の光源に対し非常に有利な蛍光体であることがわかる。

#### 【0038】

(比較例1)

Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の水溶液、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO<sub>2</sub>)の懸濁液(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>のモル比が0.95:0.95:0.1:1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例1と同様にして蛍光体Ba<sub>0.95</sub>Mg<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.1</sub>SiO<sub>4</sub>を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-1に、その発光ピークの波長、相対強度、及び半値幅を示す。実施例1の組成においてMnが添加されないと、赤色ピークが現れないことがわかる。

#### 【実施例2】

#### 【0039】

Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の水溶液、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO<sub>2</sub>)の懸濁液(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>のモル比が0.623:1.247:0.1:0.03:1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例1と同様にして蛍光体Ba<sub>0.623</sub>Mg<sub>1.247</sub>Eu<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.03</sub>SiO<sub>4</sub>を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-1に、その発光ピークの波長、相対強度、及び半値幅を示す。本蛍光体が、強度と半値幅が十分大きいので、高い演色性を与える強い赤色光を発し、かつ、ピーク波長が615—645nmの領域内なので、鮮やかな深赤色光を発することがわかる。

#### 【0040】

(比較例2)

Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の水溶液、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO<sub>2</sub>)の懸濁液(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>のモル比が0.633:1.267:0.1:1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例1と同様にして蛍光体Ba<sub>0.633</sub>Mg<sub>1.267</sub>Eu<sub>0.1</sub>SiO<sub>4</sub>を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-1に、その発光ピークの波長、相対強度、及び半値幅を示す。実施例2の組成においてMnが添加されないと、赤色ピークが現れないことがわか

る。

### 【実施例 3】

#### 【0041】

Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の水溶液、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO<sub>2</sub>)の懸濁液(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>のモル比が0.587:1.173:0.2:0.04:1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例1と同様にして蛍光体Ba<sub>0.587</sub>Mg<sub>1.173</sub>Eu<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.04</sub>SiO<sub>4</sub>を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。図4にその発光スペクトルを示す。発光スペクトル上で励起光源の影響を取り除くため、420nm以下の光をカットするフィルターを導入して測定している。表-1に、その発光ピークの波長、相対強度、及び半値幅を示す。本蛍光体が、強度と半値幅が十分大きいと、高い演色性を与える強い赤色光を発し、かつ、ピーク波長が615-645nmの領域内なので、鮮やかな深赤色光を発することがわかる。

#### 【0042】

##### (比較例3)

Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の水溶液、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO<sub>2</sub>)の懸濁液(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>のモル比が0.6:1.2:0.2:1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例1と同様にして蛍光体Ba<sub>0.6</sub>Mg<sub>1.2</sub>Eu<sub>0.2</sub>SiO<sub>4</sub>を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-1に、その発光ピークの波長、相対強度、及び半値幅を示す。実施例3の組成においてMnが添加されないと、赤色ピークが現れないことがわかる。

#### 【0043】

##### (比較例4)

Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の水溶液、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO<sub>2</sub>)の懸濁液(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>のモル比が1.7:0.2:0.1:1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例1と同様にして蛍光体Ba<sub>1.7</sub>Eu<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.1</sub>SiO<sub>4</sub>を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-1に、その発光ピークの波長、相対強度、及び半値幅を示す。結晶中にMnが含まれていても、Mgがないと、赤色ピークが現れないことがわかる。

#### 【0044】

##### (比較例5)

Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の水溶液、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>Oの水溶液、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO<sub>2</sub>)の懸濁液(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>のモル比が0.567:0.567:0.566:0.2:0.1:1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例1と同様にして蛍光体Ba<sub>0.567</sub>Ca<sub>0.567</sub>Mg<sub>0.566</sub>Eu<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.1</sub>SiO<sub>4</sub>を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-1に、その発光ピークの波長、相対強度、及び半値幅を示す。結晶中、Caの存在量がBaに対して多すぎると、ピーク波長が615nm未満となってしまう、鮮やかな深赤色光を出すことができないことがわかる。

#### 【0045】

表-1

実施例又は比較例	蛍光体の化学組成	発光ピークの波長 (nm)	発光ピークの相対強度 (nm)	発光ピークの半値幅 (nm)	Euのモル比	Mnのモル比	Eu,Mnを除く 2価,1価,3価, 5価元素の 合計に対する Mgの割合 (モル比)	BaとCaの 合計に対する Caの割合 (モル比)
実施例1	$\text{Ba}_{0.635}\text{Mg}_{0.335}\text{Eu}_{0.1}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$	630	320	74	0.1	0.03	0.5	0
実施例2	$\text{Ba}_{0.623}\text{Mg}_{1.247}\text{Eu}_{0.1}\text{Mn}_{0.03}\text{SiO}_4$	633	191	73	0.1	0.03	0.67	0
実施例3	$\text{Ba}_{0.587}\text{Mg}_{1.173}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.04}\text{SiO}_4$	630	127	74	0.2	0.04	0.67	0
比較例1	$\text{Ba}_{0.95}\text{Mg}_{0.95}\text{Eu}_{0.1}\text{SiO}_4$	442	246	117	0.1	0	0.5	0
比較例2	$\text{Ba}_{0.633}\text{Mg}_{1.267}\text{Eu}_{0.1}\text{SiO}_4$	443	162	97	0.1	0	0.67	0
比較例3	$\text{Ba}_{0.6}\text{Mg}_{1.2}\text{Eu}_{0.2}\text{SiO}_4$	438	323	42	0.2	0	0.67	0
比較例4	$\text{Ba}_{1.7}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{SiO}_4$	504	122	63	0.2	0.1	0	0
比較例5	$\text{Ba}_{0.567}\text{Ca}_{0.567}\text{Mg}_{0.596}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{SiO}_4$	602	100	95	0.2	0.1	0.33	0.5

【実施例4】

【0046】

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ の水溶液、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液、およびコロイダルシリカ( $\text{SiO}_2$ )の懸濁液( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ )

$3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ のモル比が $0.92:0.92:0.1:0.06:1$ )を仕込み原液として使用すること以外は、実施例1と同様にして蛍光体 $\text{Ba}_{0.92}\text{Mg}_{0.92}\text{Eu}_{0.1}\text{Mn}_{0.06}\text{SiO}_4$ を製造した。 $\text{GaN}$ 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である $400\text{nm}$ でこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。図5にその発光スペクトルを示す。表-2に、 $590\text{nm}$ 以上のピーク(赤成分のピーク)の波長と相対強度、及び $590\text{nm}$ 未満の最大ピークの波長と相対強度、ピーク群の半値幅、色を表す色度座標の $x$ 値、 $y$ 値を示す。ピーク波長が $615\text{nm}$ — $645\text{nm}$ の領域内にある深赤色成分が十分含まれ、かつ、青・緑成分も含まれた幅広いスペクトルが得られており、高い演色性を与え、かつ、色鮮やかな白色光発光となっていることがわかる。

#### 【0047】

なお、 $590\text{nm}$ 未満の最大ピークとは、発光スペクトル中の $590\text{nm}$ 未満の領域において、複数のピークが存在する場合、最も強度の高いピークのことを指し、単ピークの場合は、それを指す。また、ピーク群の半値幅とは、発光スペクトルがどれだけ幅広く分布していて、どれだけ演色性が高いかを知る目安となるものであり、図6の如く、発光スペクトル中の最大ピークの強度の、半分以上の強度を有する波長領域の幅の総和と定義する。

#### (比較例6)

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ の水溶液、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ の水溶液、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ の水溶液、およびコロイダルシリカ( $\text{SiO}_2$ )の懸濁液( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ のモル比が $0.95:0.95:0.1:1$ )を仕込み原液として使用すること以外は、実施例1と同様にして白色発光の蛍光体 $\text{Ba}_{0.95}\text{Mg}_{0.95}\text{Eu}_{0.1}\text{SiO}_4$ を製造した。 $\text{GaN}$ 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である $400\text{nm}$ でこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-2に、赤成分のピークの波長と相対強度、 $590\text{nm}$ 未満の最大ピークの波長と相対強度、ピーク群の半値幅、色度座標の $x$ 値、 $y$ 値を示す。実施例4の組成において $\text{Mn}$ が添加されないと、赤色ピークが現れないことがわかる。

#### 【実施例5】

#### 【0048】

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ の水溶液、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ の水溶液、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ の水溶液、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ の水溶液、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ の水溶液、およびコロイダルシリカ( $\text{SiO}_2$ )の懸濁液( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ のモル比が $1.133:0.189:0.378:0.2:0.1:1$ )を仕込み原液として使用すること以外は、実施例1と同様にして蛍光体 $\text{Ba}_{1.133}\text{Ca}_{0.189}\text{Mg}_{0.378}\text{Eu}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{SiO}_4$ を製造した。 $\text{GaN}$ 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である $400\text{nm}$ でこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-2に、赤成分のピークの波長と相対強度、 $590\text{nm}$ 未満の最大ピークの波長と相対強度、ピーク群の半値幅、色度座標の $x$ 値、 $y$ 値を示す。ピーク波長が $615$ — $645\text{nm}$ の領域内にある深赤色成分が十分含まれ、かつ、青・緑成分も含まれた幅広いスペクトルが得られており、高い演色性を与え、かつ、色鮮やかな白色発光となっていることがわかる。

#### 【0049】

#### (比較例7)

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ の水溶液、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ の水溶液、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ の水溶液、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ の水溶液、およびコロイダルシリカ( $\text{SiO}_2$ )の懸濁液( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$ のモル比が $1.2:0.2:0.4:0.2:1$ )を仕込み原液として使用すること以外は、実施例1と同様にして蛍光体 $\text{Ba}_{1.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{0.4}\text{Eu}_{0.2}\text{SiO}_4$ を製造した。 $\text{GaN}$ 系発光ダイオード

ドの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-2に、赤成分のピークの波長と相対強度、590nm未満の最大ピークの波長と相対強度、ピーク群の半値幅、色度座標のx値、y値を示す。実施例5の組成においてMnが添加されないと、赤色ピークが現れないことがわかる。

#### 【実施例6】

##### 【0050】

Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の水溶液、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO<sub>2</sub>)の懸濁液(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>のモル比が0.82:0.82:0.3:0.06:1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例1と同様にして蛍光体Ba<sub>0.82</sub>Mg<sub>0.82</sub>Eu<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.06</sub>SiO<sub>4</sub>を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-2に、赤成分のピークの波長と相対強度、590nm未満の最大ピークの波長と相対強度、ピーク群の半値幅、色度座標のx値、y値を示す。ピーク波長が615-645nmの領域内にある深赤色成分が十分含まれ、かつ、青・緑成分も含まれた幅広いスペクトルが得られており、高い演色性を与え、かつ、色鮮やかな白色発光となっていることがわかる。

##### 【0051】

##### (比較例8)

Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の水溶液、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO<sub>2</sub>)の懸濁液(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>のモル比が0.85:0.85:0.3:1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例1と同様にして蛍光体Ba<sub>0.85</sub>Mg<sub>0.85</sub>Eu<sub>0.3</sub>SiO<sub>4</sub>を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-2に、赤成分のピークの波長と相対強度、590nm未満の最大ピークの波長と相対強度、ピーク群の半値幅、色度座標のx値、y値を示す。実施例6の組成においてMnが添加されないと、赤色ピークが現れないことがわかる。

##### 【0052】

##### (比較例9)

Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の水溶液、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>Oの水溶液、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO<sub>2</sub>)の懸濁液(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>のモル比が0.88:0.44:0.44:0.2:0.04:1)を仕込み原液として使用すること以外は、実施例1と同様にして蛍光体Ba<sub>0.88</sub>Ca<sub>0.44</sub>Mg<sub>0.44</sub>Eu<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.04</sub>SiO<sub>4</sub>を製造した。GaN系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である400nmでこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表-2に、赤成分のピークの波長と相対強度、590nm未満の最大ピークの波長と相対強度、ピーク群の半値幅、色度座標のx値、y値を示す。結晶中、CaがBaに対して半分量も存在すると、赤色成分のピーク波長が615nm未満となってしまう、色鮮やかな白色光を出すことができないことがわかる。

##### 【0053】

##### (比較例10)

Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の水溶液、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>Oの水溶液、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>Oの水溶液、およびコロイダルシリカ(SiO<sub>2</sub>)の懸濁液(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>のモル比が1.144:0.216:0.48:0.01:0



． 1 5 : 1 ) を仕込み原液として使用すること以外は、実施例 1 と同様にして白色発光の蛍光体  $Ba_{1.144}Ca_{0.216}Mg_{0.48}Eu_{0.01}Mn_{0.15}SiO_4$  を製造した。GaN 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 400 nm でこの蛍光体を励起したときの発光スペクトルを測定した。表 1 に、赤成分のピークの波長と相対強度、590 nm 未満の最大ピークの波長と相対強度、ピーク群の半値幅、色度座標の x 値、y 値を示す。結晶中、Eu モル比が 0.01 と小さいと、赤色成分の強度がやや小さくなることがわかる。

【 0 0 5 4 】

表-2

実施例又は比較例	蛍光体の化学組成	590nm以上のピーク (赤成分のピーク)		590nm未満の最大ピーク		ピーク群の 半値幅 (nm)	色度座標		Euの モル比	Mnの モル比	Eu,Mnを除く 2価1価3価、 5価元素の 合計に対する Mgの割合 (モル比)	BaとCaの 合計に対する Caの割合 (モル比)
		波長 (nm)	相対 強度	波長 (nm)	相対 強度		x	y				
実施例4	Ba <sub>0.52</sub> Mg <sub>0.32</sub> Eu <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.06</sub> SiO <sub>4</sub>	629	147	521	76	101	0.384	0.33	0.1	0.06	0.5	0
実施例5	Ba <sub>1.33</sub> Ca <sub>0.189</sub> Mg <sub>0.378</sub> Eu <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.1</sub> SiO <sub>4</sub>	620	108	510	173	129	0.342	0.435	0.2	0.1	0.22	0.14
実施例6	Ba <sub>0.62</sub> Mg <sub>0.32</sub> Eu <sub>0.3</sub> Mn <sub>0.06</sub> SiO <sub>4</sub>	637	108	507	72	124	0.373	0.329	0.3	0.06	0.5	0
比較例6	Ba <sub>0.95</sub> Mg <sub>0.95</sub> Eu <sub>0.1</sub> SiO <sub>4</sub>	-	0	442	246	119	0.167	0.267	0.1	0	0.5	0
比較例7	Ba <sub>1.2</sub> Ca <sub>0.2</sub> Mg <sub>0.4</sub> Eu <sub>0.2</sub> SiO <sub>4</sub>	-	0	509	465	73	0.199	0.476	0.2	0	0.22	0.14
比較例8	Ba <sub>0.85</sub> Mg <sub>0.85</sub> Eu <sub>0.3</sub> SiO <sub>4</sub>	-	0	507	227	118	0.180	0.284	0.3	0	0.5	0
比較例9	Ba <sub>0.88</sub> Ca <sub>0.44</sub> Mg <sub>0.44</sub> Eu <sub>0.2</sub> Mn <sub>0.04</sub> SiO <sub>4</sub>	600	128	470	100	172	0.356	0.333	0.2	0.04	0.25	0.33
比較例10	Ba <sub>1.144</sub> Ca <sub>0.218</sub> Mg <sub>0.49</sub> Eu <sub>0.01</sub> Mn <sub>0.15</sub> SiO <sub>4</sub>	637	41	429	68	101	0.316	0.177	0.01	0.15	0.26	0.16

【図面の簡単な説明】

【0055】

【図1】面発光型GaN系ダイオードに膜状蛍光体を接触又は成型させた発光装置の一例を示す図。

【図2】本発明中の蛍光体と、第1の発光体（350－430nm発光体）とから構

成される発光装置の一実施例を示す模式的断面図である。

【図 3】 本発明の面発光照明装置の一例を示す模式的断面図。

【図 4】 G a N 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 4 0 0 n m の光の照射を受けたときの実施例 3 の蛍光体の発光スペクトル。

【図 5】 G a N 系発光ダイオードの紫外光領域の主波長である 4 0 0 n m の光の照射を受けたときの実施例 4 の蛍光体の発光スペクトル。

【図 6】 ピーク群の半値幅を測定する方法を表した図。

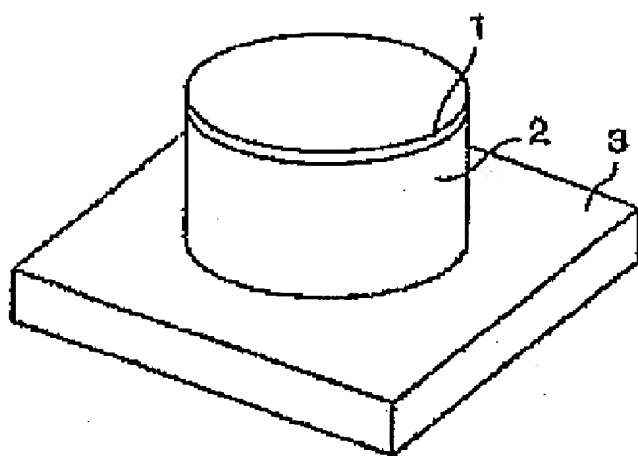
【符号の説明】

【 0 0 5 6 】

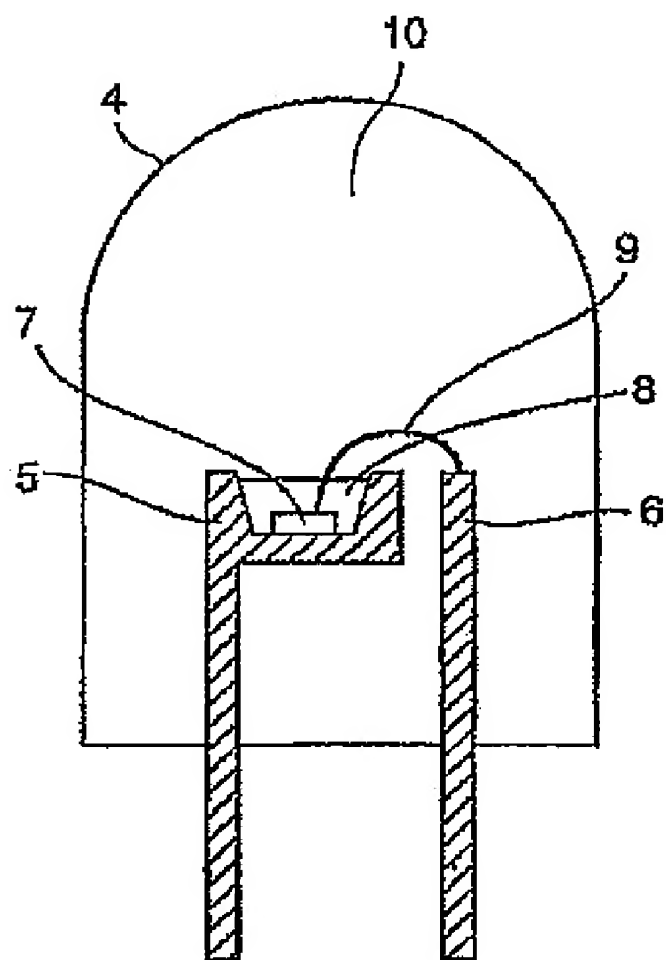
- 1 ; 第 2 の発光体
- 2 ; 面発光型 G a N 系 L D
- 3 ; 基板
- 4 ; 発光装置
- 5 ; マウントリード
- 6 ; インナーリード
- 7 ; 第 1 の発光体 ( 3 5 0 ~ 4 3 0 n m の発光体 )
- 8 ; 本発明中の蛍光体を含有させた樹脂部
- 9 ; 導電性ワイヤー
- 1 0 ; モールド部材
- 1 1 ; 発光素子を組み込んだ面発光照明装置
- 1 2 ; 保持ケース
- 1 3 ; 発光装置
- 1 4 ; 拡散板

【書類名】 図面

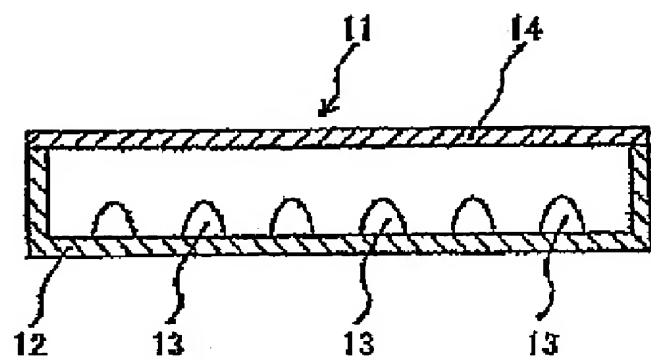
【図 1】



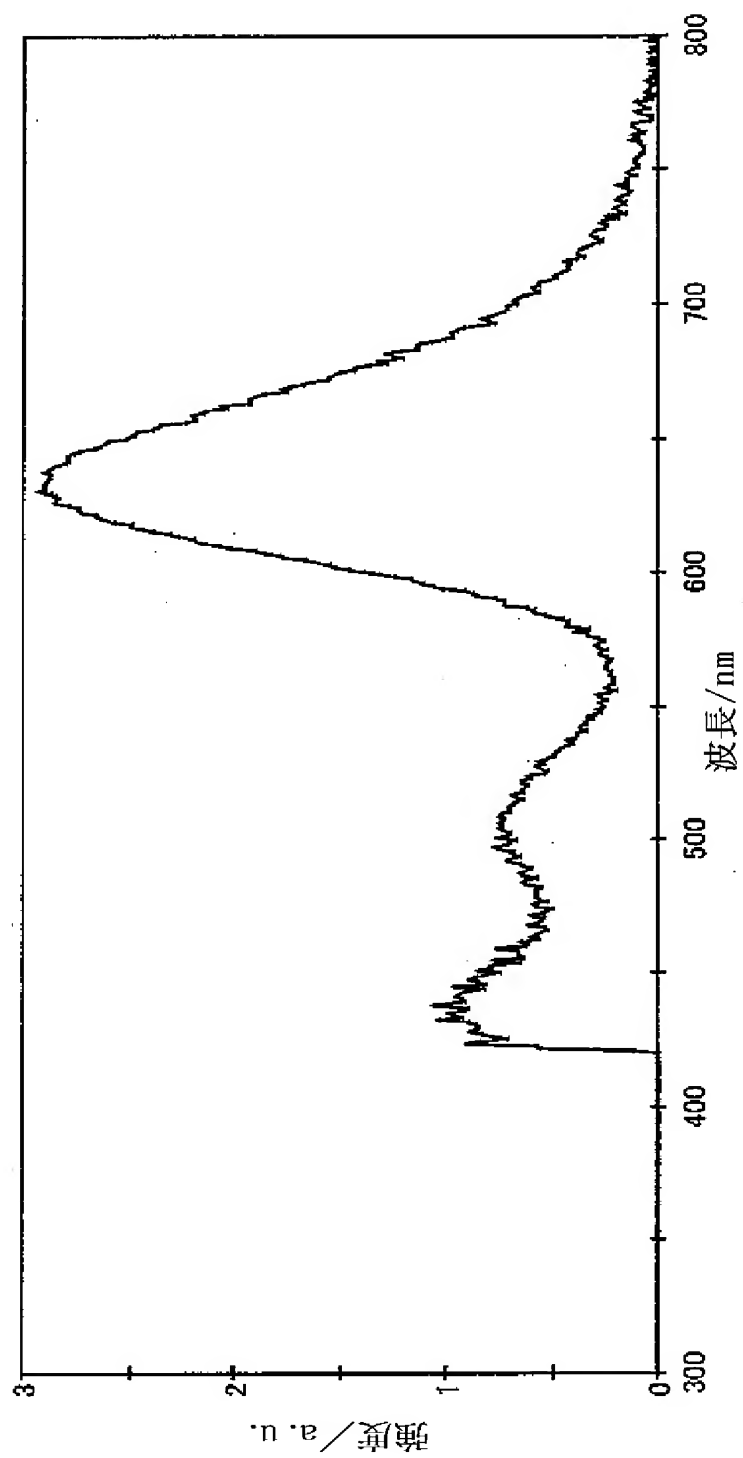
【図 2】



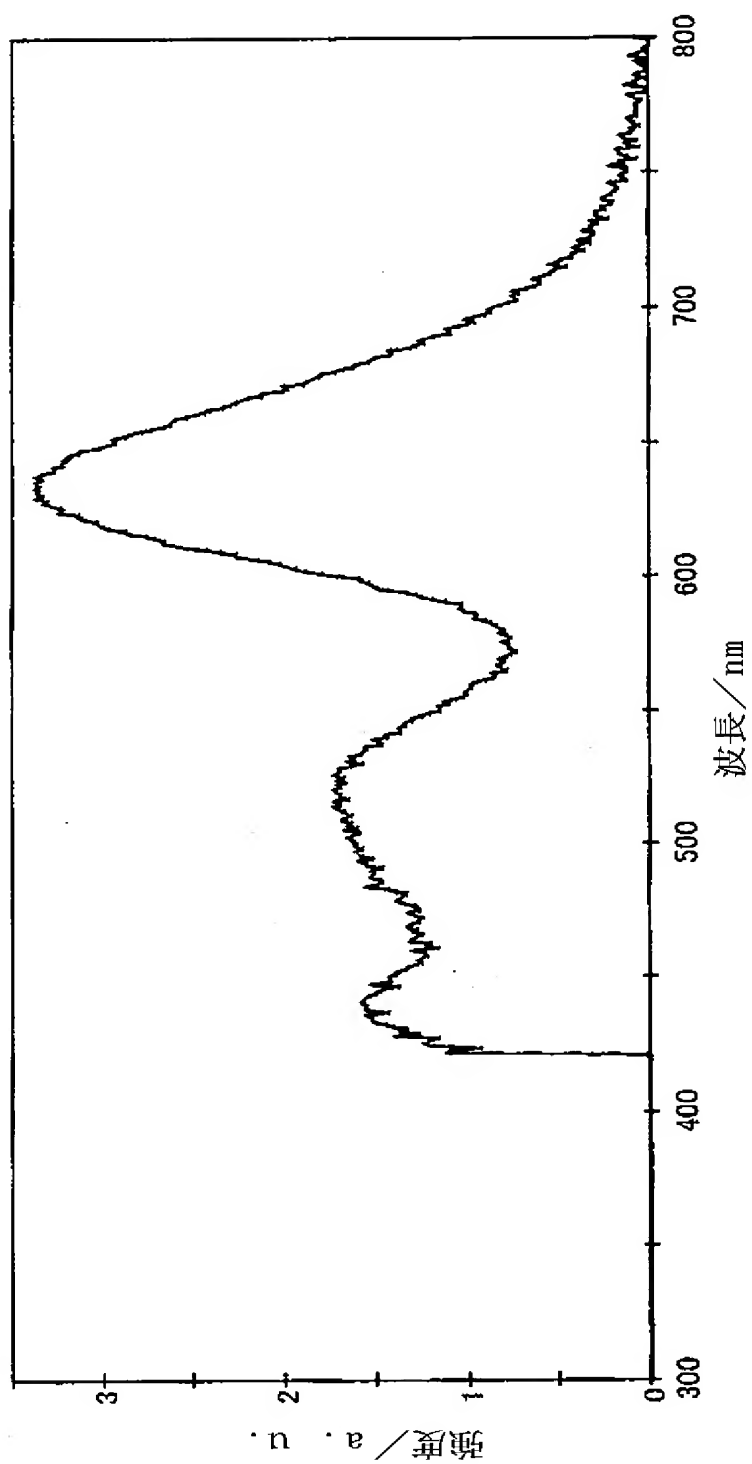
【 図 3 】



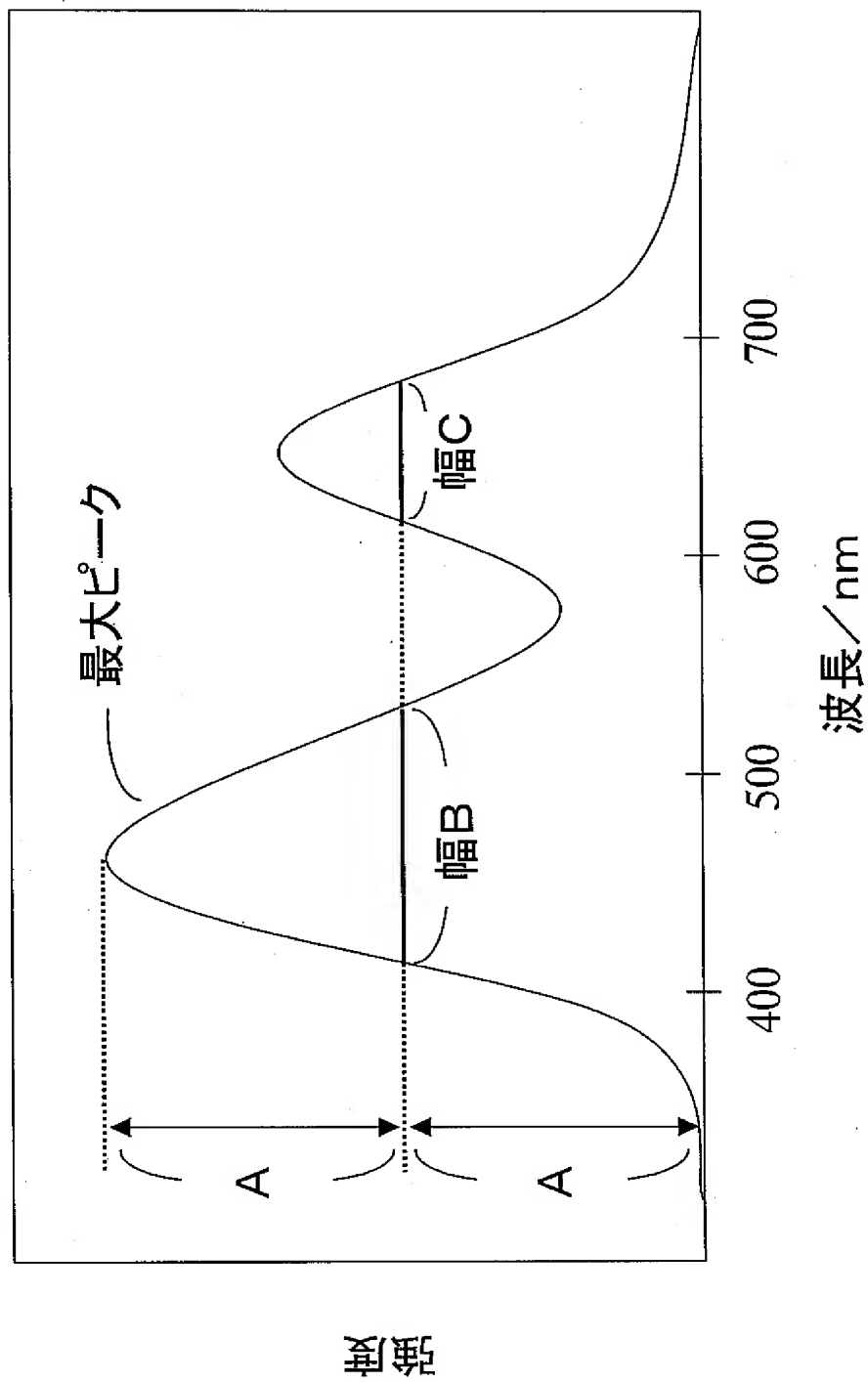
【図 4】



【図 5】



ピーク群の半値幅＝幅B＋幅C





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い演色性を与え、深みのある赤色、又は、演色性が高く、鮮やかな白色の蛍光体、及び、 $350 - 430 \text{ nm}$ の光を発生する励起源と蛍光体を組み合わせ、それらの特徴を持つ可視光を強く発する発光装置を提供する。

【解決手段】 特定の化学組成を有する結晶相を有する蛍光体、及び、該蛍光体と、それに $350 - 430 \text{ nm}$ の光を照射するための発光源を組み合わせた発光装置とする。

【選択図】 なし

## 出願人履歴

0 0 0 0 0 5 9 6 8

20031010

住所変更

東京都港区芝五丁目3 3 番8 号

三菱化学株式会社